

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В СИСТЕМЕ СЕРТИФИКАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОГО СЫРЬЯ

М.Ф.Мишина\*, И.Е.Добровинский\*\*, Л.И.Горяева\*\*

\*Госстандарт России, 117049, Москва, Ленинский проспект, 9

\*\*Уральский НИИ метрологии, 620219, Екатеринбург, Красноармейская, 4

**Мишина Мария Федоровна** - начальник Управления промышленности Госстандарта России.

Область научных интересов: сертификация и методы испытаний продовольственного сырья, пищевой и химической продукции по показателям безопасности, аккредитация испытательных лабораторий. Автор более 50 печатных работ

**Добровинский Игорь Евсеевич** - заместитель директора Уральского НИИ метрологии по научной работе, кандидат технических наук.

Область научных интересов: метрологическое обеспечение теплотехнических измерений, стандартные образцы, аккредитация аналитических лабораторий.

**Горяева Людмила Ивановна** - старший научный сотрудник Уральского НИИ метрологии, кандидат химических наук. Область научных интересов: метрологическое обеспечение химического анализа, разработка стандартных образцов и методов их аттестации, аккредитация аналитических лабораторий, разработка методов и средств экспериментальной проверки технической компетентности.

Автор 45 печатных работ

Введенная с 1 января 1993 г. Система обязательной сертификации пищевых продуктов и продовольственного сырья (ПП и ПС) к настоящему времени имеет сформированную организационную структуру и насчитывает несколько сотен аккредитованных испытательных лабораторий, осуществляющих испытания в соответствии с ПР 50.3.004-96 "Правила проведения сертификации пищевых продуктов и продовольственного сырья". Помимо прочих требований в ПР 50.3.004-96 приведен перечень методик, допущенных к применению при проведении сертификационных испытаний ПП и ПС. Сам по себе факт, обеспечивающий единообразие применяемых методик, мог бы являться положительным при соответствии этих методик требованиям, установленным законом "Об обеспечении единства измерений и ГОСТ 8.563" [1].

Проведенный специалистами Уральского НИИ метрологии анализ методик, используемых в настоящее время при сертификационных испытаниях ПП и ПС, выявил существенные недостатки в уровне их метрологического обеспечения, в частности в применении стандартных образцов (СО).

В соответствии с ГОСТ 8.315 [2] СО это средство измерений в виде определенного количества вещества (материала), предназначенного для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойства этого вещества, значения которых установлены в результате метрологической аттестации. Таким образом, в России СО отнесены к категории средств измерений (СИ), в которую входят все технические средства, используемые при измерениях и имеющие нормированные метрологические характерис-

тики. Определение СО ставит их в один ряд с такими разновидностями СИ, как приборы, меры и измерительные преобразователи, и позволяет предъявлять к СО общие требования нормативных документов, распространяющиеся на СИ. В том числе на СО распространяется сфера действия государственного метрологического контроля и надзора.

Крайне важная роль, которая отводится СО в аналитическом контроле, обусловлена их метрологическими функциями [3]. Прежде всего, СО необходимы для градуировки средств измерений, используемых при определении показателей состава веществ и материалов, т.е. для установления функциональной зависимости между значением аналитического сигнала (оптическая плотность, величина пика и т.п.) и содержанием определяемого компонента. СО используются также при проведении анализа методом сравнения и аттестации аналитических методик. Важнейшей функцией СО является контроль точности результатов анализа. СО, адекватный анализируемому объекту, является эффективным и зачастую единственным средством контроля погрешности результатов анализа. При выполнении этой функции СО непосредственно позволяет решить основную задачу метрологического обеспечения - достичь требуемой точности результатов измерений, в частности определения содержания компонентов состава веществ и материалов. Только передачей размера единиц, т.е. традиционной поверкой используемых при анализе СИ, эта цель достигается далеко не всегда, т.к. в силу сложности и многостадийности аналитического процесса применение прошедших поверку приборов еще не гарантирует точность результатов количественного химического анализа. СО, являясь близким подобием рабочих проб, может выступать непосредственно в качестве объекта анализа и, следовательно, позволяет охватить метрологическим контролем как результат анализа, так и всю аналитическую процедуру, включая пробоподготовку. Методика анализа находится в подконтрольном состоянии, если отклонение полученного в лаборатории результата анализа СО на содержание некоторого компонента состава от аттестованного значения этого компонента находится в пределах погрешности методики.

При низкой временной стабильности самого анализируемого материала или определяемого в этом материале показателя СО, адекватный объекту анализа, как правило, отсут-

ствует. В этом случае контроль погрешности может быть выполнен путем сравнения результатов анализа двух проб анализируемого вещества, в одну из которых дополнительно внесено известное количество определяемого компонента (метод добавок). При этом в качестве добавки обычно используется СО состава чистого вещества, являющегося определяемым по методике компонентом, или его раствора. При правильно выбранной величине добавки и корректном способе ее внесения этот способ позволяет проконтролировать погрешность результата анализа, хотя и с меньшей точностью, чем в случае использования СО, адекватного объекту.

В настоящее время СО применяются для контроля погрешности результатов анализа не только при оперативном внутрилабораторном контроле, но и в процессе аккредитации лабораторий и при инспекционном контроле за их деятельностью.

Поскольку в соответствии со статьей 19 закона "Об обеспечении единства измерений" сертификационные испытания пищевой продукции по показателям безопасности относятся к сфере действия государственного метрологического контроля и надзора, стандартные образцы, применяемые при подобных испытаниях, должны иметь категорию государственных (ГСО), т.е. они должны быть утверждены Госстандартом России и внесены в Государственный реестр.

В настоящее время в государственный реестр внесено около 200 типов ГСО, которые могут применяться при сертификационных испытаниях пищевой продукции. Обеспеченность отдельных видов сертификационных испытаний ПП и ПС государственными стандартными образцами представлена в табл. 1.

Испытательные лаборатории полностью обеспечены ГСО, применяемыми для градуировки СИ при определении содержания токсичных элементов (свинца, кадмия, меди, цинка, ртути, мышьяка и олова). Как правило, эти же ГСО используются в лабораториях для проведения оперативного контроля погрешностей методом добавок. Применение для целей контроля СО на естественной основе, адекватных анализируемым объектам, ограничивается незначительностью номенклатуры этих образцов - всего около 20 типов. К числу ГСО на естественной основе, аттестованных на содержание токсичных элементов, относятся СО состава злаков, круп, чая, кофе, картофеля, моркови, сухого молока и мяса, выпускаемые ЦИНАО, СО

Таблица 1

Обеспеченность сертификационных испытаний продовольственного сырья и пищевых продуктов  
государственными стандартными образцами

Показатель	Продукция	Кол-во типов ГСО
<b>ТОКСИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ:</b>		
Мышьяк	Все группы и виды пищевых продуктов и продовольственного сырья	17
Медь		19
Свинец		14
Кадмий		8
Цинк		16
Ртуть	Все группы и виды продовольственного сырья и пищевых продуктов, кроме вин, виноматериалов, водки, ликероводочных изделий	9
Железо	Вина виноградные, плодовые; виноматериалы; коньяки; напитки винные, плодовые, крепкие алкогольные; бренди; растительные масла и продукты их переработки; масло коровье	17
Олово	Консервы в жестяной таре, мед, пищевые эссенции, кислоты, наполнители, добавки	9
<b>ПЕСТИЦИДЫ</b>	Все группы и виды пищевых продуктов и продовольственного сырья, кроме напитков алкогольных и безалкогольных, поваренной соли, пищевых эссенций, кислот, добавок и наполнителей	47
Хлорорганические пестициды	Молоко и продукты его переработки, продукты детского питания	27
Ртутьорганические пестициды	Продукты детского питания	-
<b>РАДИОНУКЛИДЫ</b>	Все группы и виды пищевых продуктов и продовольственного сырья, кроме напитков алкогольных и безалкогольных	-
Стронций-90, цезий-134+137	Зерновые, зернобобовые и масличные культуры; рыба и рыбная продукция; растительные масла и продукты их переработки	-
<b>МИКОТОКСИНЫ</b>	Все группы и виды пищевых продуктов и продовольственного сырья, кроме сахара	6
Афлатоксин-М1	Молоко и молочные продукты, животные жиры	1
Афлатоксин-В1	Зерновые, зернобобовые, масличные культуры и продукты их переработки (мука, крупа, хлеб, макаронные изделия); пищевые концентраты; кофе; чай; орехи; растительные масла, мясо, яйца и продукты их переработки	1
Афлатоксин-В2		1
Патулин	Плоды, овощи и продукты их переработки	1
Зеараленон	Растительные масла, зерновые, зернобобовые и масличные культуры и продукты их переработки	1
Т2-токсин	Зерновые, зернобобовые и масличные культуры и продукты их переработки	-
Дезоксиниваленол		1
<b>НИТРОЗАМИНЫ</b>	Мясо и продукты его переработки	-
<b>ИХТЕОТОКСИНЫ</b>	Рыба и рыбная продукция	-
<b>НИТРАТЫ</b>	Все группы овощей и фруктов и продукты их переработки, овощные консервы для детского питания	12
<b>СТАБИЛИЗАТОРЫ ЦВЕТА:</b> нитрат натрия, нитрит натрия	Колбасные изделия, мяскопчености, сыры, пищевые эссенции и кислоты	14
<b>АНТИБИОТИКИ</b>		
Тетрациклиновая группа, пенициллин, стрептомицин	Молоко и продукты его переработки, молочные консервы	-
Гризин, цинкобацитрин	Мясо, птица, субпродукты, жиры животные	-
<b>ГОРМОНАЛЬНЫЕ ПРЕПАРАТЫ</b>	Молоко, мясо и продукты их переработки, продукты детского питания на молочной основе	-
<b>ТОКСИЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА</b>		
Метиловый спирт	Коньяки, водка, спирт этиловый питьевой, ликероводочные изделия	2
Сивушные масла, альдегиды, эфиры		-
<b>КОНСЕРВАНТЫ И СТАБИЛИЗАТОРЫ ЦВЕТА И КОНСИСТЕНЦИИ</b>	Напитки алкогольные и безалкогольные, виноматериалы, соки, консервы плодоовощные, мясные, молочные, кондитерские изделия, колбасы и т.д.	-



состава сухого молока Института питания РАМН, СО состава водки "Русской" Института неорганической химии РАН и некоторые другие.

Для определений остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах выпускается около 60 типов ГСО состава хлорорганических и фосфорорганических пестицидов и их растворов. Если учесть, что в настоящее время в России применяются около 700 различных пестицидов, становится очевидным, что парк ГСО пестицидов крайне ограничен. В частности, в Госреестре полностью отсутствуют образцы ртутьорганических пестицидов. Основное назначение ГСО пестицидов - градуировка хроматографов. Кроме того, эти образцы применяются для метрологической аттестации новых методик анализа и контроля погрешности результатов анализа методом добавок. К сожалению, до настоящего времени в России не разработано ни одного СО пищевых продуктов на естественной основе, аттестованного на содержание пестицидов и предназначенного для контроля погрешности результатов анализа.

Из 12 микотоксинов, определяемых в пищевых продуктах и продовольственном сырье, только 6 обеспечены ГСО. В испытательных лабораториях при определении содержания микотоксинов используются вещества реактивной квалификации и их растворы, выпускаемые отечественными и зарубежными фирмами и не имеющими гарантированной степени чистоты. Аналогично пестицидам, основное назначение образцов микотоксинов - градуировка СИ (хроматографов и спектрофотометров).

В России выпускаются только два ГСО состава растворов гормональных препаратов - диэтилстильбэстрола и эстрадиола-17 $\beta$ , которые в настоящее время в соответствии с СанПиН 2.3.2.560-96 [4] в пищевых продуктах не нормируются и, следовательно, не подлежат контролю. Таким образом, лаборатории, выполняющие сертификационные испытания пищевых продуктов полностью не обеспечены СО гормональных препаратов и вынуждены применять для метрологических целей реактивы.

Полностью отсутствуют ГСО нитрозаминов, гистамина, антибиотиков и консервантов. Не обеспечены СО и сертификационные испытания спиртных напитков на содержание сивушных масел, альдегидов и других токсичных веществ.

Необходимо отметить, что столь малый парк стандартных образцов во многом обусловлен низким метрологическим уровнем методик

сертификационных испытаний пищевой продукции. Анализ действующих нормативных документов на методики испытаний показывает, что применение стандартных образцов не регламентировано ни в одном из них. Практически во всех методиках испытаний, предусматривающих приготовление градуировочных растворов и градуировку средств измерений, вообще не установлены требования к исходным веществам, которые при этой процедуре используются. Ярким примером может являться ГОСТ 23452-79 "Молоко и молочные продукты. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов", в соответствии с которым для градуировки хроматографов при измерении концентраций линдана, гепта-хлора, ДДТ и его метаболитов могут быть использованы "вещества, выпускаемые по соответствующей документации". Подобная формулировка вполне допускает наряду с веществами высокой чистоты использование технических продуктов, что не может не сказаться на точности получаемых результатов.

В ряде методик вместо стандартных образцов предусмотрено использование так называемых "контрольных образцов" с сохранением за последними всех метрологических функций СО. К подобным методикам, в частности, относятся стандарты на методы испытаний вино-водочных изделий при определении содержания метанола, сивушных масел и альдегидов. Контрольные растворы, выпускаемые Институтом продуктов брожения, используются в процессе анализа в качестве образцов сравнения, т.е. играют, по существу, роль мер, но метрологически не аттестованы. Аналогично, при определении содержания нитрозаминов, гистамина, антибиотиков используются вещества с не установленной степенью чистоты, выпускаемые различными институтами, предприятиями и организациями.

Очень часто для метрологического обеспечения испытаний пищевых продуктов и продовольственного сырья по показателям безопасности применяются стандартные образцы, предназначенные для использования в области экологии. Примерами подобных образцов могут служить стандартные образцы водных растворов ионов металлов и неметаллов, СО состава пестицидов, поверхностно-активных веществ и т.п. В основном все эти образцы используются для градуировки средств измерений, хотя в ряде случаев подобное применение не является метрологически корректным.

В последнее время на рынок поступает большое количество веществ, выпускаемых различными предприятиями и организациями и рекламируемых как "стандартные образцы для испытаний пищевой продукции". В табл. 2 приведены перечень некоторых подобных организаций и сведения о выпускаемых ими

образцах (включая ГСО) для наиболее приоритетных показателей безопасности ПП и ПС. При таком высоком научно-техническом потенциале этих организаций нет оснований сомневаться в доброкачественности их продукции, однако использование веществ, не имеющих категории ГСО, в сфере государственного контроля и над-

Таблица 2

Стандартные образцы и чистые вещества,  
используемые при сертификационных испытаниях пищевых продуктов

Показатели безопасности	Разновидность образцов	Назначение	Организации, осуществляющие выпуск
Токсичные элементы (цинк, медь, железо, свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, олово)	ГСО состава водных растворов ионов  ГСО состава зерна, моркови, картофеля, круп, мяса, молока	Градуировка фотоэлектроколориметров, полярографов, спектрофотометров. Контроль точности результатов испытаний методом добавок.  Контроль точности результатов испытаний.	ФХИ (Украина), Центр по контролю качества воды (Санкт-Петербург), ВНИИМ (Санкт-Петербург), Ассоциация "Экоаналитика" (Москва), ВНИИМ (Москва), ТОО "Инсерт" (Екатеринбург), ЦИНАО (Москва)
Хлорорганические и фосфорорганические пестициды	ГСО состава пестицидов и их растворов  ОСО и СОП состава пестицидов Вещества гарантированной чистоты	Градуировка хроматографов и проведение испытаний методом тонкослойной хроматографии. Контроль точности результатов испытаний методом добавок. -" -"	ГИЦ "Реактив" (Уфа), ВНИИХСЗР (Москва), ВНИИТИГ (Уфа)  ВНИИХСЗР (Москва)  Фирма "Экрос" (Санкт-Петербург)
Метанол, сивушные масла, альдегиды для спиртных напитков	Контрольные растворы	Для колориметрического анализа методом сравнения	Опытный завод ВНИИПБТ (Москва)
Микотоксины	ГСО состава растворов микотоксинов  Контрольные образцы	Градуировка хроматографов и проведение испытаний методом тонкослойной хроматографии. Контроль точности результатов испытаний методом добавок. -"	ТОО Продэкспертиза" (Москва)  НПО "Метрология" (Казань)
Нитрозамины	Контрольные образцы	Градуировка хроматографов и проведение испытаний методом тонкослойной хроматографии. Контроль точности результатов испытаний методом добавок.	ВНИИ биологической и медицинской химии РАМН
Гормональные препараты	Контрольные образцы	Градуировка хроматографов и проведение испытаний методом тонкослойной хроматографии. Контроль точности результатов испытаний методом добавок.	Институт питания РАМН

зора недопустимо.

Учитывая недостаточный парк СО, необходимых для сертификационных испытаний ПП и ПС, органы государственной службы стандартных образцов (ГССО) своей основной задачей считают разработку первоочередной номенклатуры типов СО и организацию их промышленного выпуска. Первоочередная номенклатура типов должна формироваться исходя из номенклатуры и специфики ПП и ПС, нормируемых показателей безопасности, подлежащих контролю, особенностей методик испытаний и метрологического назначения СО.

При формировании номенклатуры СО, предназначенных для контроля точности испытаний ПП и ПС, необходимо учитывать сравнительно низкую стабильность как самих объектов, так и определяемых показателей. В ряде случаев вещество, которое само по себе достаточно стабильно, быстро распадается в матрице пищевого продукта. В силу этого представляется целесообразной разработка двух разновидностей стандартных образцов:

1) СО на естественной основе с естественным или искусственно повышенным содержанием токсичных веществ (например, стандартный образец состава зерна, аттестованный на содержание токсичных металлов);  
2) СО, представляющие собой химические вещества гарантированной чистоты и их растворы (например, стандартные образцы состава водных растворов ионов токсичных металлов), для проведения контроля точности "методом добавок". Основным же назначением образцов второго типа будет, очевидно, градуировка средств измерений.

Важным моментом является разработка нормативной документации, регламентирующей требования к стандартным образцам с учетом их назначения, а также определяющей метрологические правила и нормы их применения. Наличие подобной документации позволит

\* \* \* \* \*

внедрить единый подход к выбору стандартных образцов, необходимых для проведения конкретных видов сертификационных испытаний и для контроля точности полученных результатов. В 1996 г. специалистами Уральского НИИ метрологии и ВНИИСагропродукт были разработаны рекомендации МИ 2375-96 "ГСИ. Образцы для контроля точности результатов испытаний показателей безопасности пищевой продукции и продовольственного сырья. Общие положения". Документ регламентирует требования к веществам, предназначенным для контроля точности результатов испытаний ПП и ПС по показателям безопасности, - образцам для контроля. В документе сформулировано назначение образцов для контроля, определены объекты, которые могут быть использованы в качестве образцов, установлены основные характеристики образцов и требования к допустимым значениям этих характеристик, установлены требования к образцам для межлабораторных сравнительных испытаний. Документ полностью гармонизирован с действующими нормативными документами России и стандартами ИСО и предназначен для использования лабораториями, осуществляющими сертификационные испытания ПП и ПС, и органами, осуществляющими аккредитацию испытательных лабораторий и инспекционный контроль за их деятельностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 8.563-96. ГСИ. Методики выполнения измерений.
2. ГОСТ 8.315-97. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
3. Семенко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. М.: Издательство стандартов, 1990.
4. СанПиН 2.3.2.560-96. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов.